

有機光導電体(OPC)のキャリア生成

庄田孝行・荒牧晋司・村山徹郎

三菱化学株式会社科学技術研究センター ☎ 227-8502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地

(2002 年 9 月 17 日受理)

Carrier Generation in Layered Organic Photoconductors on Azo Pigment

Takayuki SHODA, Shinji ARAMAKI and Tetsuo MURAYAMA

Mitsubishi Chemical Corporation, Science and Technology Research Center
1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama, Kanagawa 227-8502

(Received September 17, 2002)

Thermally stimulated currents (TSCs) of layered organic photoconductors (OPCs) were measured by excitation of the bisazo pigment to generate carriers. The various TSCs were measured varying the condition of irradiation (temperature, electric field) and methods for current measurement (electric field). The amount of collected carriers was measured with TSC and discussed in terms of carrier generation mechanism. Generation, recombination and separation processes of ion-pairs were analyzed by comparing temperature and/or electric field dependence on carrier generation efficiencies of a symmetrical azo pigment based sample and of an unsymmetrical azo pigment based sample. Observed differences originating from carrier generation materials (CGMs) and carrier transport materials (CTMs) were discussed. The difference in sensitivity among CGMs combined with CTMs is mainly determined by the process of initial ion-pair (or charge transfer state) formation at the interface between CGM and CTM.

1. 緒 言

複写機, レーザープリンタなどに広く用いられている電子写真用感光体は全世界で年間 1.2 億本以上生産され, その 99% 以上を有機感光体が占めている。1970 年にはじめて複写機に搭載された有機感光体が無機感光体に代わり主役となったのは, 感度などの性能向上の結果である。電子写真用感光体は, アルミドラムなどの電極基板上に光導電体(photoconductor)層が形成されている。現在主流の機能分離型感光体は Fig. 1 に示す電荷発生層と電荷輸送層からなる積層型の有機光導電体(OPC: Organic photoconductor)が用いられる。光を吸収して電荷を発生する機能と, 生成した電荷を輸送する機能を別の層に分離し, それぞれの機能に適した材料を組み合わせることにより, 電子写真感光体の実用特性が著しく向上した¹⁻⁴⁾。上記有機光導電体の積層構造は, 通常湿式

の塗布方式によりアルミ基板表面に電荷発生層, 電荷輸送層の順に塗布することにより形成される。電荷輸送層を塗布する際に電荷輸送材料(CTM: Carrier Transport Material)が電荷発生層に浸透し, 電荷発生材料(CGM: Carrier Generation Material)である顔料表面に吸着することで顔料表面と電荷輸送材料分子の界面を形成することが知られている⁵⁾。

電荷輸送材料には, 正孔輸送性の芳香族アミンやヒドラゾンなどの電子供与性の含窒素化合物が用いられる。電荷発生材料としては, 半導体レーザーを光源とするレーザープリンタやデジタル複写機用には 780 nm の光で高感度を示すフタロシアニン顔料が広く使用され, 一方アナログ複写機用には, アゾ顔料が広く用いられている。フタロシアニン顔料を用いた感光体の電荷発生には顔料に吸着した酸素分子, あるいは水分子が関与しており⁶⁻¹⁰⁾, 積層感光体において組み合わせる電荷輸送材料の依存性が小さい。一方アゾ顔料を用いた感光体の感度は, 電荷輸送材料にも大きく依存することから, 電荷発

E-mail: shoda@rc.m-kagaku.co.jp

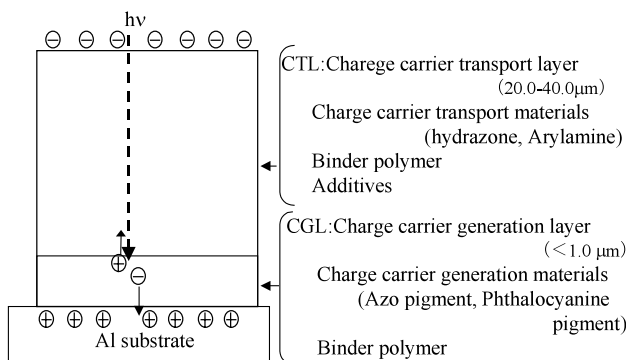


Fig. 1 Schematic structure of layered organic photoconductor (OPC).

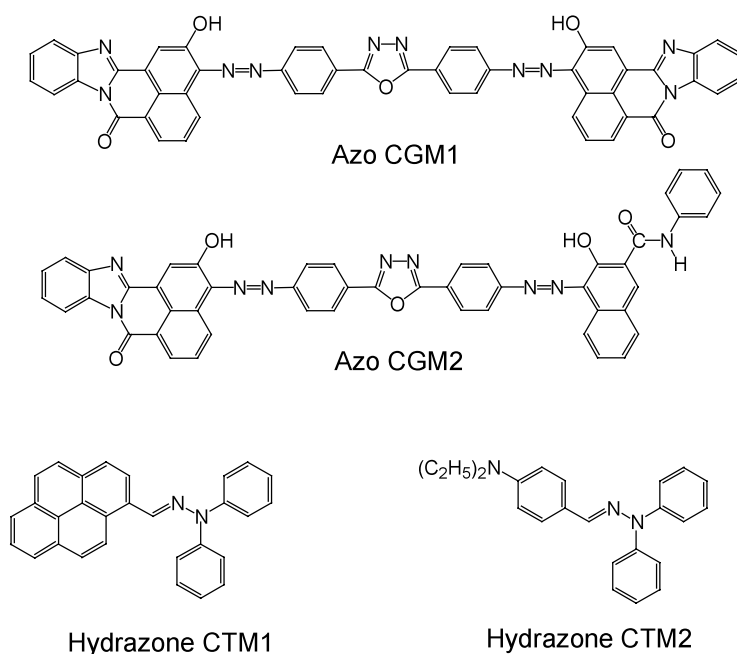


Fig. 2 Two bisazo pigments and two hydrazone type carrier transport molecules used in this work.

生機構において電荷発生層と電荷輸送層の界面が重要な役割を果たしていると推測されている^{11~13)}。

熱刺激電流測定法^{14~16)}は、冷却することにより凍結された電荷キャリアが温度上昇に伴い移動することにより生じる電流を観測する測定方法である。この熱刺激電流測定法を用いることにより、アゾ顔料を用いた有機光導電体中の電荷生成過程の熱挙動などを調べることができる。本論文では熱刺激電流測定法を用い、アゾ顔料を用いた有機光導電体の電荷キャリア発生機構に関する我々の研究について紹介する^{16~18)}。

2. 実 験

積層型有機光導電体サンプルで用いた材料を Fig. 2 に示す。Fig. 2 で示した対称型のビスアゾ顔料 (CGM 1) と非対称型ビスアゾ顔料 (CGM 2) の2種類のアゾ顔料を電荷発生材料として用い、電荷輸送材料としてのヒドラゾン化合物 (CTM 1, CTM 2) とのそれぞれの組み合わせにより4種類のサンプルを作製した。電荷輸送材料として用いた CTM 1 及び CTM 2 は Table 1 に示した酸化電位及びドリフト移動度を有している。これら4種類の積層型サンプルの電荷発生機構を調べることによ

Table 1 Oxidation potential, and drift mobility of each CTM.

	Oxidation potential (V vs. SCE)	Drift mobility ^{a)} (cm ² /(Vs))
CTM 1	0.92	8.51×10^{-6}
CTM 2	0.52	1.55×10^{-6}

^{a)} 307 kV/cm, 25 °C.

り, 対称型, 非対称型のそれぞれのアゾ顔料が酸化電位, 移動度の異なる電荷輸送材料と組み合わせにより電荷発生効率がどのように変化するかを考察した。

作製した積層サンプルの電荷発生層はアゾ顔料とバインダー (ポリビニルブチラル) が重量比で 1:1 の組成であり, 電荷輸送層はヒドラゾン化合物とバインダー (ポリカーボネート) が重量比で 1:1 の組成である^{17, 18)}。積層型サンプルの膜厚は 16-20 μm である。このサンプルの表面に表面電極として, アルミニウムの半透明膜を蒸着し熱刺激電流測定用サンプルを作製した。

熱刺激電流測定は以下の手順で行った。クライオスタットに入れたサンプルを液体窒素素により冷却し, その後 4 K/min の速度で昇温し電流を測定した。このとき昇温過程のある温度で約 520 nm の単色光 (Xe フラッシュランプと干渉フィルター使用) を照射し光電荷キャリアを生成した。

サンプルに印加する電界強度は 2 段階で制御した。1 段階目はサンプルを液体窒素素温度付近まで冷却した後, 昇温し光照射する温度に到達するまで印加する電界強度 (光照射時電界強度: F_i), 2 段階目は光照射から室温まで温度上昇させる間に印加する電圧 (電荷収集電界強度: F_c) である。 F_i から F_c への切り換えは光照射後, 3 秒以内に行った。本研究では光照射温度を 100 K から 180 K まで変え, さらに F_i を 0 から 150 kV/cm と変えて熱刺激電流測定を行い, 電荷キャリア生成に対する光照射時の温度依存性および光照射時電界強度依存性を考察した。さらに上記熱刺激電流測定の結果を受け, 電荷収集電界強度を 10-200 kV/cm の範囲で変えて熱刺激電流測定を行い, 生成した電荷キャリア量に対する電荷収集電界強度依存性を考察した。

3. 結果と考察

3.1 光照射温度, 光照射時電界強度依存性

Fig. 3 に熱刺激電流測定の結果得られる電流曲線の模式図を示す。得られた熱刺激電流曲線から, 温度上昇に伴う熱キャリアに由来するバックグラウンド電流を指数関数によりフィッティングして差し引き, さらに積分することにより, 光照射により生成した電荷量 Q を求めた。

Fig. 4 に電荷発生材料として CGM 1 を用い, 電荷輸送

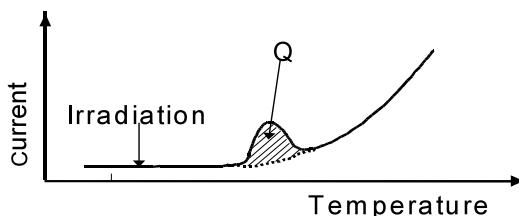


Fig. 3 Schematic illustration how to obtained the amount of charge carriers from thermally stimulate (TSC).

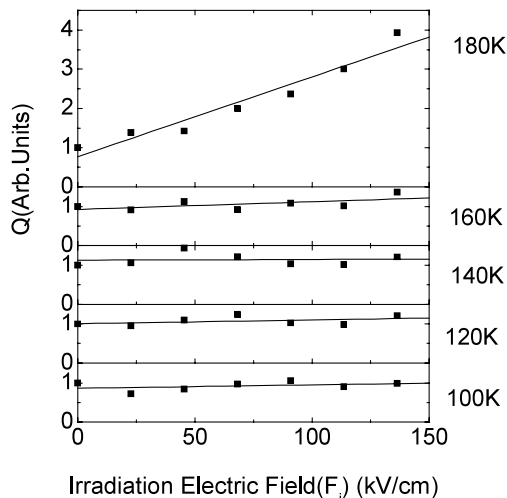


Fig. 4 The irradiation electric field dependence of the amount of collected carriers at each irradiation temperature for CGM 1/CTM 1. The collection electric field (F_c) was 50 kV/cm for every measurement. Q was normalized by the amount of collected carriers under the zero electric field at irradiation.

材料として CTM 1 を用いた積層型有機光導電体サンプルに対し, 上記の方法で求めた電荷キャリア量 Q の光照射温度依存性及び光照射時電界強度依存性を示す。**Fig. 4** の結果は全て光照射後に電荷収集電界強度 F_c を 50 kV/cm にして電荷収集したものである。比較を容易にするため, 各光照射温度で光照射時の電界強度を 0 にして得られた電荷量を 1 にして規格化を行った。

Fig. 4 を見ると, 光照射温度が 100 K から 160 K 迄は, 熱刺激電流測定の結果収集される電荷量が光照射時電界強度に殆ど依存しないのに対し, 180 K で光照射した場合に収集電荷量が光照射時電界強度に対応して明らかに大きくなっている。この挙動を **Fig. 5** で示した電荷キャリア発生機構のモデル¹³⁾に従い以下のように解釈した。

光照射温度が 160 K 以下の場合, 熱エネルギーが小さな領域でも進行するイオン対生成過程までしか進行しな

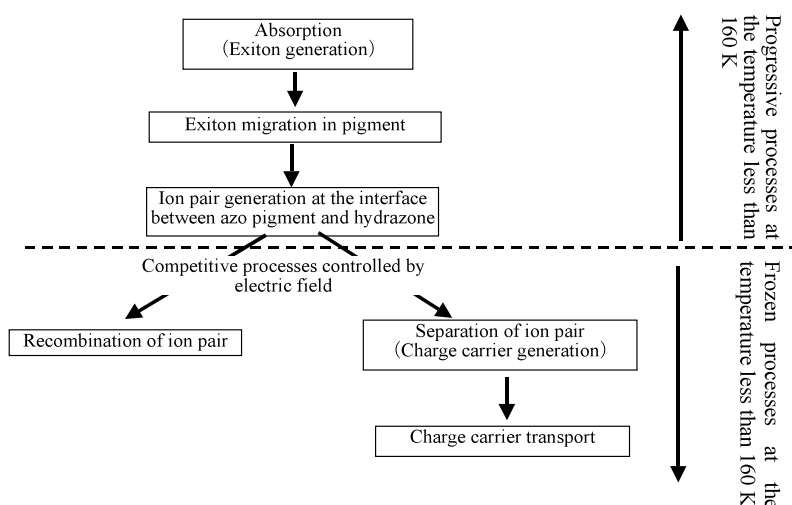


Fig. 5 A model of photocarrier generation mechanism in azo pigment based OPC.

いため、光吸収、励起子伝播及びイオン対生成の各過程は電界強度に依存しないと解釈できる。つまり電界強度の大小に限らず、照射される光の量に応じてイオン対の生成が行われる。イオン対の再結合と分離過程は熱エネルギーを必要とする競争過程になっており、電界強度が強くなるに従いイオン対分離（フリーキャリア生成）過程の割合が大きくなる。180 Kで光照射した場合、光照射時に既にイオン対の再結合反応と分離過程がある程度活性化されており、電界強度が大きくなるに従いイオン対分離（フリーキャリア生成）過程へ進む割合が増えるため、収集電荷量が増える傾向が見られたと解釈できる。

CGM 1 と CTM 2, CGM 2 と CTM 1 及び CGM 2 と CTM 2 の組み合わせからできる他の 3 種類の積層型有機光伝導体サンプルに対しても同様の実験を行った結果、100 Kで光照射した場合電荷収集量 Q は光照射時電界強度の依存性が見られないのに対し、180 Kで光照射した場合には光照射時電界強度が大きくなるにつれて Q の増加が見られた。

3.2 電荷収集電界強度依存性

電荷収集電界強度依存性を見るため、ある一定の電界強度のもとサンプルを液体窒素温度付近まで冷却し、4 K/min で昇温させ 120 K で光照射した後、電流曲線から得られる電荷量を求めた。このときサンプルに印加した電荷収集用の電界強度は 10–200 kV/cm の範囲で数点選択した。先に示したようにアゾ顔料を用いた有機光伝導体中では 160 K 以下の温度領域ではイオン対の生成までしか進行せず、光照射によって生成するイオン対の量は光照射時電界強度の強さにかかわらず一定であることが示唆された (F_i はイオン対生成量に影響をあたえない)。

そこで光照射時電界強度 (F_i) と電荷収集電界強度 (F_c) を同じとして ($F_c = F_i$)、電荷収集電界強度依存性を考察した。熱刺激電流測定で収集されるキャリア収集量は温度上昇に伴い解除されるイオン対の再結合過程及び分離過程の競争反応が電荷収集電界強度の強弱によってどちら側に有利に働くかによって決まる。電荷収集電界強度を強くしていくと、イオン対の分離（フリーキャリア生成）過程が優位になり、さらに電界強度の強い領域ではやがて光照射により生成したイオン対全てが再結合せずフリーキャリアに分離すると考えられる。

Fig. 6 に 4 つのサンプルについて測定した収集電荷量 Q の電荷収集電界強度依存性の測定結果を与える。Fig. 6 は全てのサンプルにおいて電荷収集量 Q が収集電界強度の増加に伴い大きくなり、ある程度大きな電界強度で飽和傾向を見せている。これは先に記述したように、電界強度が十分大きくなると光照射により生成したイオン対が全てフリーキャリアに分離したためそれ以上電界強度を強くしても収集量が増加しないことによるものと考えられる。Fig. 6 において各サンプルの電荷量の飽和値を Q_{sat} （電荷発生材料/電荷輸送材料）と表記した。 Q_{sat} は生成したイオン対を全て収集して得られる値であるから、各サンプルにある一定の光量を照射した場合に得られるイオン対生成効率に対応している。有機光伝導体を複写機などで用いる電子写真感光体では、感光体の帯電電位が半分に減衰するのに要する光エネルギー量（半減露光量）の逆数を感度として用いることが多い。その感度を 4 つのサンプル間で順番付けると (Table 2 参照)、イオン対生成効率に対応する Q_{sat} の序列と一致していることがわかる。これらの結果はアゾ顔料を用いた電子写

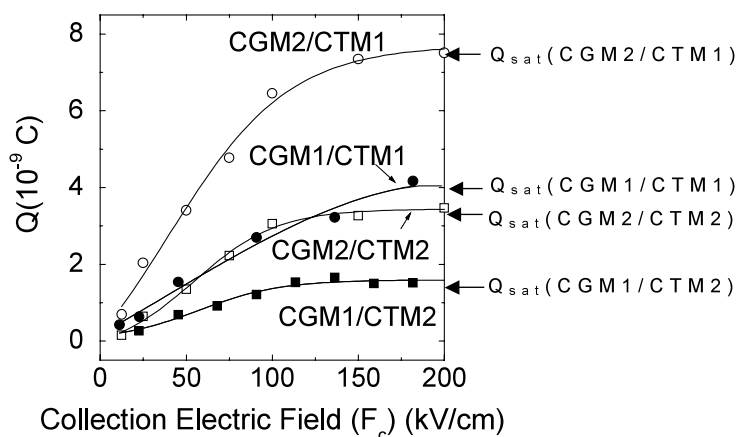


Fig. 6 The collection electric field dependence (F_c) of Q at 120 K irradiation temperature. Irradiation electric field (F_i) was the same as collection electric field (F_c) for every measurement.

Table 2 Photoconductive sensitivity of each layered OPC sample (50 wt %).

	Sensitivity ^{a)} (cm^2/mJ)
CGM 1/CTM 1	4.0
CGM 1/CTM 2	2.3
CGM 2/CTM 1	4.8
CGM 2/CTM 2	3.3

^{a)} half-decay exposure from 700 V, by monochromated light (525 nm).

真感光体の感度にとって、アゾ顔料内での光吸収から励起子伝播、及びアゾ顔料と電荷輸送材料との界面におけるイオン対生成過程までが重要な過程であることを示している。

そこで Q_{sat} について電荷発生材料依存性、電荷輸送材料依存性を以下詳しく見ていくことにする。まず電荷発生材料依存性をみるため、同じ電荷輸送材料を用いたサンプル間で Q_{sat} を比較する。Fig. 6 から

$$Q_{\text{sat}}(\text{CGM 2/CTM 1}) > Q_{\text{sat}}(\text{CGM 1/CTM 1})$$

$$Q_{\text{sat}}(\text{CGM 2/CTM 2}) > Q_{\text{sat}}(\text{CGM 1/CTM 2})$$

であり、非対称型のアゾ顔料 CGM 2 を用いたサンプルの方が、対称型アゾ顔料 CGM 1 を用いたサンプルよりもイオン対の生成効率が大きいことがわかる。550 nm の波長の吸光係数は CGM 1 と CGM 2 の 2 つのアゾ顔料で大きく変わらないことから、イオン対生成効率の違いは、非対称アゾ顔料 CGM 2 が対称型アゾ顔料 CGM 1 に比べ励起状態における双極子能率が大きく、励起子の伝播効率やアゾ顔料と電荷輸送材料界面での電荷移動効率の面で有利であることによるものと考えられる。

次に感度に対する電荷輸送材料の寄与について調べるため同じ電荷発生材料をもつサンプル同士で Fig. 6 の Q_{sat} の値を比較すると

$$Q_{\text{sat}}(\text{CGM 1/CTM 1}) > Q_{\text{sat}}(\text{CGM 1/CTM 2})$$

$$Q_{\text{sat}}(\text{CGM 2/CTM 1}) > Q_{\text{sat}}(\text{CGM 2/CTM 2})$$

となった。上記結果より、移動度の高い電荷輸送材料 CTM 1 を用いた方が、酸化電位は小さいが移動度の低い CTM 2 を用いたものよりイオン対の生成効率が明らかに大きい。この事実はアゾ顔料を用いた有機光導電体では、電荷輸送材料が電荷の輸送のみならずイオン対の生成にまで大きな影響を与えていることを示している。アゾ顔料を用いた積層型有機光導電体では組み合わせる電荷輸送材料によって感度が大きく変わることが知られており、アゾ顔料と電荷輸送材料の酸化還元電位や HOMO, LUMO エネルギーの関係及びアゾ顔料と電荷輸送材料との界面における互いの分子配向などの重要性が議論されてきたが、本検討では電荷輸送材料の移動度も重要な要因であることを示唆する結果が得られた。電荷輸送材料の移動度によって電子の抜けやすさを表すイオン化ポテンシャルに加え、電荷輸送材料の電子雲の広がり因子も重要な因子であることが知られている^{19, 20)}。本研究で得られた結果は、アゾ顔料と正孔輸送材料界面での電荷移動にとっても、アゾ分子と電荷輸送材料の軌道エネルギーの関係に加え、電荷輸送材料の電子雲の広がりも重要な因子であることを示唆していると考えている。

4. ま と め

電荷発生材料としてアゾ顔料を用いた有機光導電体の

電荷生成を、熱刺激電流測定法により考察した結果、実用的な電子写真特性（感度）にとって、アゾ顔料と電荷輸送材料の界面で起こる電子移動（イオン対生成）が重要な過程であることが示唆された。電荷発生材料として非対称型アゾ顔料を用いると、対称型アゾ顔料を用いるよりイオン対の生成効率が高くなった。これは非対称アゾ顔料の方が励起状態の双極子能率が大きいこと、アゾ顔料内の励起子伝播効率、及びアゾ顔料と電荷輸送材料間の電子移動反応効率が良いことと解釈される。イオン対の生成効率は電荷輸送材料にも依存し、電荷輸送材料の移動度の大きいものの方がイオン対の生成効率が大きかった。電荷輸送材料の電子雲の広がりが移動度にとって重要であるように、アゾ顔料と電荷輸送材料の界面で起こる電子移動にとっても重要であることが示唆された。

文 献

- 1) P.M. Borzenberger and D.S. Weiss: "Organic Photoreceptors for Xerography" (Marcel Dekker, Inc., New York, 1998).
- 2) 村山徹郎：色材 **61**, 284 (1988).
- 3) K.-Y. Law: Chem. Rev. **93**, 449 (1993).
- 4) 村山徹郎：有機合成化学協会誌 **57**, 67 (1999).
- 5) 梅田 実, 新美達也：電子写真学会誌 **35**, 110 (1996).
- 6) 水口 仁：電子写真学会誌 **26**, 216 (1987).
- 7) J. Mizuguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 1855 (1981).
- 8) J. Mizuguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 822 (1982).
- 9) Y. Fujimaki: IS & T's 7th International Congress on Advance in Nonimpact Printing Technologies (1991) p. 269.
- 10) S. Yamaguchi and Y. Sasaki: J. Phys. Chem. B **104**, 9225 (2000).
- 11) M. Umeda, T. Niimi and M. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 2746 (1990).
- 12) M. Umeda and M. Hashimoto: J. Appl. Phys. **72**, 117 (1992).
- 13) T. Niimi and M. Umeda: J. Appl. Phys. **74**, 465 (1993).
- 14) For example, D.M. Pai: J. Chem. Phys. **52**, 2285 (1970).
- 15) P.N. Sanda, T. Takamori and D.B. Dove: J. Appl. Phys. **64**, 1229 (1988).
- 16) S. Aramaki and T. Murayama: Proc. of IS & T's 11th Int. Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies (1995) p. 26.
- 17) T. Shoda, S. Aramaki and T. Murayama: Proc. of IS & T's 13th Int. Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies (1997) p. 220.
- 18) T. Shoda, S. Aramaki and T. Murayama: Proc. of IS & T's 14th Int. Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies (1998) p. 508.
- 19) A. Fujii, T. Shoda, S. Aramaki and T. Murayama: Journal of Imaging Science and Technology **43**, 430 (1999).
- 20) 庄田孝行：日本画像学会誌 **135**, 67 (2001).